

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-528282**(P2018-528282A)**(43) 公表日 **平成30年9月27日 (2018.9.27)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 65/48 (2006.01)	C O 8 G 65/48	4 J 0 0 5
C O 8 G 59/16 (2006.01)	C O 8 G 59/16	4 J 0 3 6
C O 8 F 22/40 (2006.01)	C O 8 F 22/40	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2018-501224 (P2018-501224)	(71) 出願人	514056229 ヘンケル アイピー アンド ホールディ ング ゲゼルシャフト ミット ベシュレ ンクテル ハフツング ドイツ連邦共和国 40589 デュッセ ルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
(86) (22) 出願日	平成28年7月1日 (2016.7.1)	(74) 代理人	100106297 弁理士 伊藤 克博
(85) 翻訳文提出日	平成30年3月12日 (2018.3.12)	(72) 発明者	スリダー、 ラクスミシャ エム. アメリカ合衆国 08852 ニュー ジ ャージー州 モンマス ジャンクション フェザント ラン 303
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/040611		
(87) 国際公開番号	W02017/011207		
(87) 国際公開日	平成29年1月19日 (2017.1.19)		
(31) 優先権主張番号	62/192,086		
(32) 優先日	平成27年7月14日 (2015.7.14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ワンドロップフィルシラント用途のためのビスマレイミド樹脂

(57) 【要約】

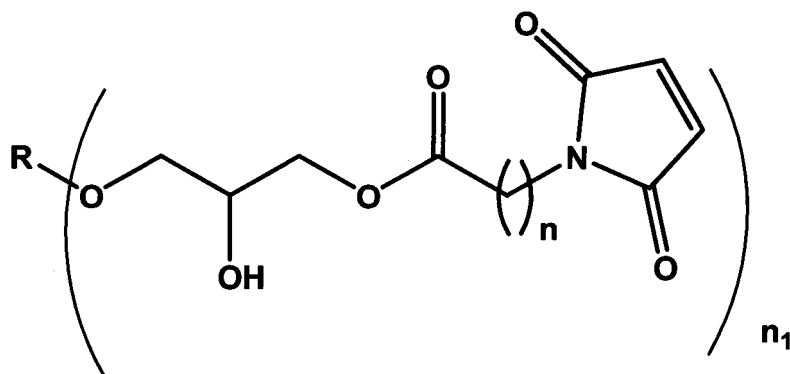
本発明は、硬化性新規ビスマレイミド樹脂およびプレポリマー、それらの製造方法に関する。特に有用な用途には、液晶アセンブリに使用されるワンドロップフィルムシラントが含まれる。特に、本発明のポリマーおよび組成物は、LCDパネルの組み立てに有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の構造を含む樹脂。

【化 1】



10

(式中、

Rは、直鎖または分枝アルキル、直鎖または分枝シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、ビスシクロアルキレン、トリシクロアルキレン、直鎖または分枝アルキレン、直鎖または分枝シクロアルキレン、直鎖または分枝アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンまたはヘテロシクロアリーレンから選択される多価ヒドロカルビル連結基であり、アルキル、シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンおよびヘテロシクロアリーレンは、任意にOまたはSまたはヒドロキシル基を含むことができ、
nおよびn₁は、それぞれ独立して1～10である。)

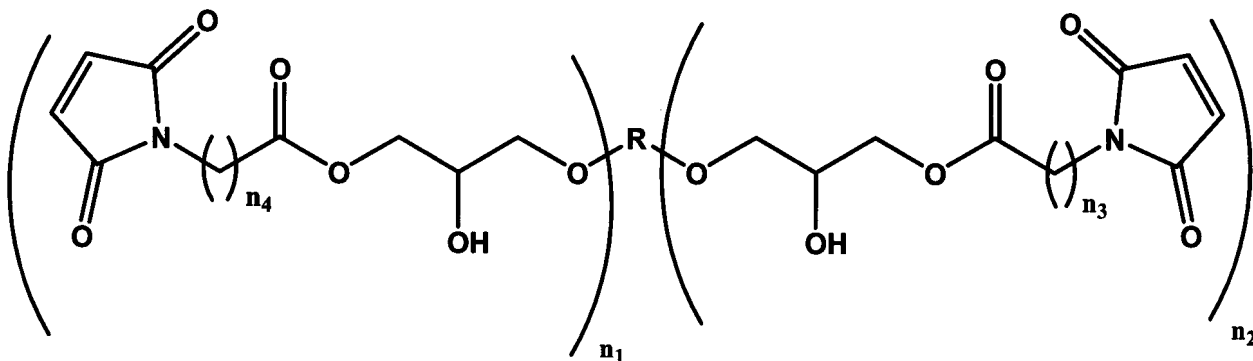
20

【請求項 2】

以下の構造を含む樹脂。

30

【化 2】



40

(式中、

Rは、直鎖または分枝アルキル、直鎖または分枝シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、ビスシクロアルキレン、トリシクロアルキレン、直鎖または分枝アルキレン、直鎖または分枝シクロアルキレン、直鎖または分枝アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンまたはヘテロシクロアリーレンから選択される多価ヒドロカル

50

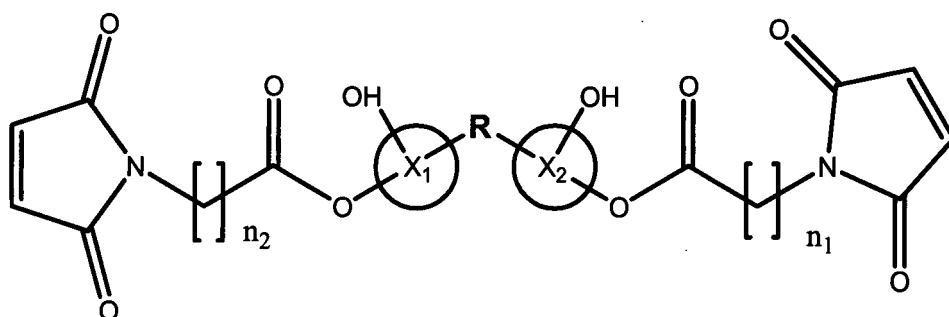
ビル連結基であり、アルキル、シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンおよびヘテロシクロアリーレンは、任意にOまたはSまたはヒドロキシル基を含むことができ、

n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 は、それぞれ独立して 1 ~ 10 である。))

【請求項 3】

以下の構造を含む樹脂。

【化 3】



10

(式中、

X_1 および X_2 は、独立して、任意に 1 個以上のヘテロ原子を有する官能化または非官能化脂環式基から選択される 3 ~ 10 員環であり、

20

n_1 および n_2 は、それぞれ独立して 1 ~ 10 であり、

R は、直鎖または分枝アルキル、直鎖または分枝シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、ビスシクロアルキレン、トリシクロアルキレン、直鎖または分枝アルキレン、直鎖または分枝シクロアルキレン、直鎖または分枝アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンまたはヘテロシクロアリーレンから選択される多価ヒドロカルビル連結基であり、アルキル、シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンおよびヘテロシクロアリーレンは、任意にOまたはSまたはヒドロキシル基を含むことができ、

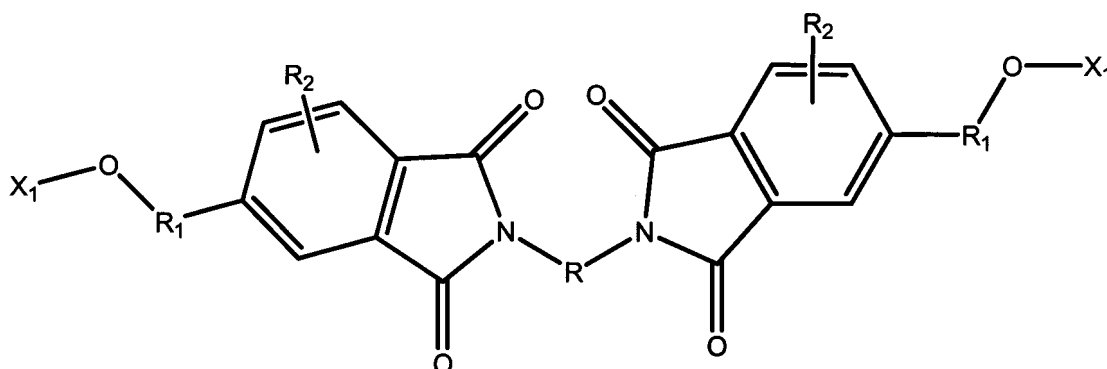
30

R は、任意の位置で環構造 X_1 および X_2 に連結し、ただし X_1 および X_2 環上のヒドロキシル基が、マレイミドアルカノイル基に隣接する。)

【請求項 4】

以下の構造を含む樹脂。

【化 4】



40

(式中、

50

R は、直鎖または分枝アルキル、直鎖または分枝シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、ビスシクロアルキレン、トリシクロアルキレン、直鎖または分枝アルキレン、直鎖または分枝シクロアルキレン、直鎖または分枝アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンまたはヘテロシクロアリーレンから選択される多価ヒドロカルビル連結基であり、アルキル、シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンおよびヘテロシクロアリーレンは、任意にOまたはSまたはヒドロキシル基を含むことができ、

R₁ は、カルボニル基、1種以上のエステル、エーテル、ヒドロキシルまたはチオエーテル基を含んでもよい脂肪族または芳香族であることができる連結基であり、

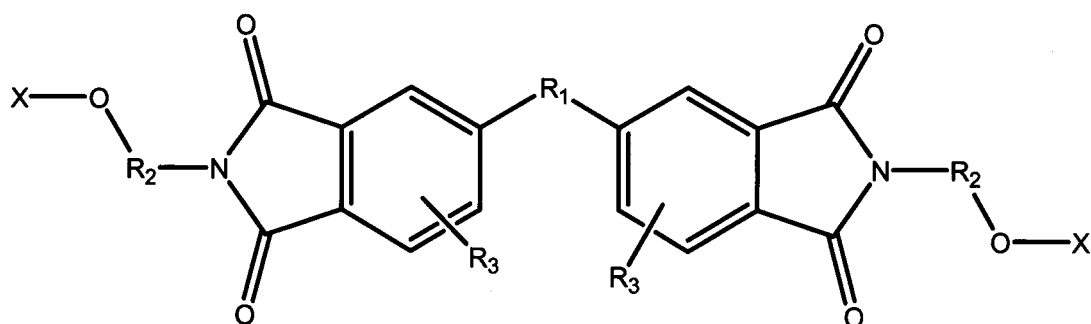
R₂ は、H、ハロゲン、アルキル、アルキルエーテルまたはチオエーテル基であってもよい芳香環上の置換基であり、

X₁ は、マレイミドアルカノイルまたはマレイミドアロイル基から選択される。)

【請求項 5】

以下の構造を含む樹脂。

【化 5】



(式中、

R₁ は、単に2つの芳香族基を連結する結合であり、O、カルボニルまたは直鎖または分枝アルキル、直鎖または分枝シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、ビスシクロアルキレン、トリシクロアルキレン、直鎖または分枝アルキレン、直鎖または分枝シクロアルキレン、直鎖または分枝アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンまたはヘテロシクロアリーレンから選択される多価ヒドロカルビル連結基であり、アルキル、シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンおよびヘテロシクロアリーレンは、任意にOまたはSまたはヒドロキシル基を含むことができ、

R₂ は、1種以上のエステル、エーテル、ヒドロキシル、チオエーテル、カルボネート基を含んでもよい脂肪族または芳香族連結基であり、

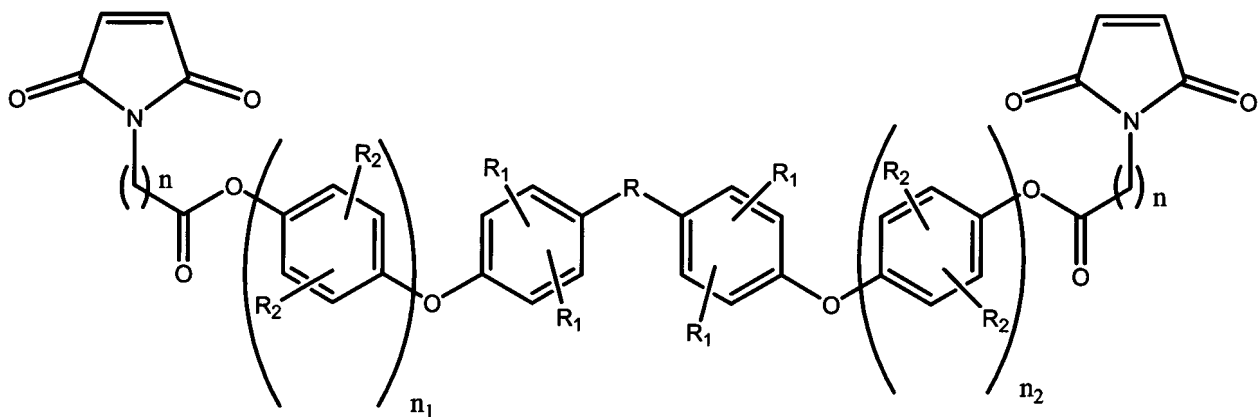
R₃ は、H、ハロゲン、アルキル、アルキルエーテルまたはチオエーテル基であってもよいアリール基上の置換基であり、

X は、マレイミドアルカノイルおよびマレイミドアロイル基から選択される。)

【請求項 6】

以下の構造を含む樹脂。

【化 6】



10

(式中、

Rは、直鎖または分枝アルキル、直鎖または分枝シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、ビスシクロアルキレン、トリシクロアルキレン、直鎖または分枝アルキレン、直鎖または分枝シクロアルキレン、直鎖または分枝アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンまたはヘテロシクロアリーレンから選択される二価のヒドロカルビル連結基であり、アルキル、シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンおよびヘテロシクロアリーレンは、任意にOまたはSまたはヒドロキシル基を含むことができ、

20

R₁およびR₂は、それぞれ、任意にヘテロ原子を含有する直鎖または分枝脂肪族基であり、

nは、1～10であり、および

30

n₁およびn₂は、それぞれ1～100である。))

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シーラントとして、特に液晶用途のワンドロップフィルシーラントとして有用なモノマーおよびオリゴマーに関する。特に、本発明は、LCDアセンブリおよび/または樹脂の硬化時にシーラント樹脂を液晶に移行させることなく、またはその逆もないLCDパネルのアセンブリを可能にする。

【背景技術】

【0002】

40

< 関連技術の簡単な説明 >

ワンドロップフィル(「ODF」)プロセス(液晶滴下工法)は、従来の真空注入技術を代替して、高速製造プロセスの要求を満たすために、ディスプレイ用途におけるLCDパネルのアセンブリの主流のプロセスになっている。ODFプロセスでは、まず、シーラントを電極付き基板上にディスペンスして、ディスプレイ素子のフレームを形成し、液晶をフレームの内側に滴下する。アセンブリの次のステップ、別の電極を備えた基板を、真空中で接合する。次いで、シーラントは、UVと熱の組み合わせによって、または熱のみプロセスのいずれかによって、硬化プロセスを受ける。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 3 】

ODF方法は、未硬化状態のシーラント材料が、アセンブリプロセス中に液晶と接触するといったいくつかの問題を有する。これは、液晶への樹脂の移行またはその逆、または存在し得るイオン性不純物のために、液晶の電気光学特性の低下を引き起こす可能性がある。したがって、良好な接着性および湿気バリア特性と共に良好な液晶耐性（汚染がより少ない）を示すシーラント材料用樹脂系の設計は依然として課題であった。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 4 】

< 概要 >

本発明は、特有の樹脂およびそれから製造されるODF組成物に関する。

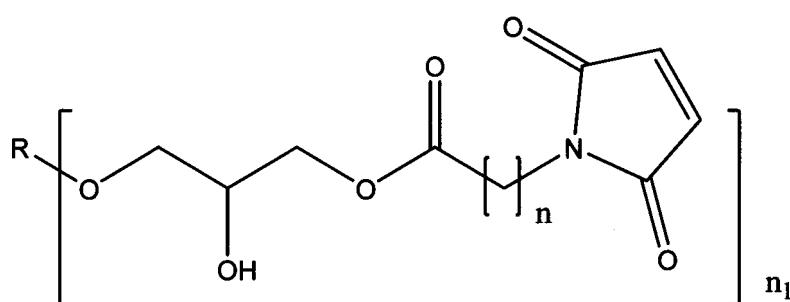
10

【 0 0 0 5 】

本発明の一の態様では構造 I を含む樹脂が提供される。

【 0 0 0 6 】

【化 1】



20

I

式中、

Rは、直鎖または分枝アルキル、直鎖または分枝シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、ビスシクロアルキレン、トリシクロアルキレン、直鎖または分枝アルキレン、直鎖または分枝シクロアルキレン、直鎖または分枝アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンまたはヘテロシクロアリーレンから選択される多価ヒドロカルビル連結基であり、アルキル、シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンおよびヘテロシクロアリーレンは、任意にOまたはSまたはヒドロキシル基を含むことができ、
nおよび n_1 は、それぞれ独立して1～10である。

30

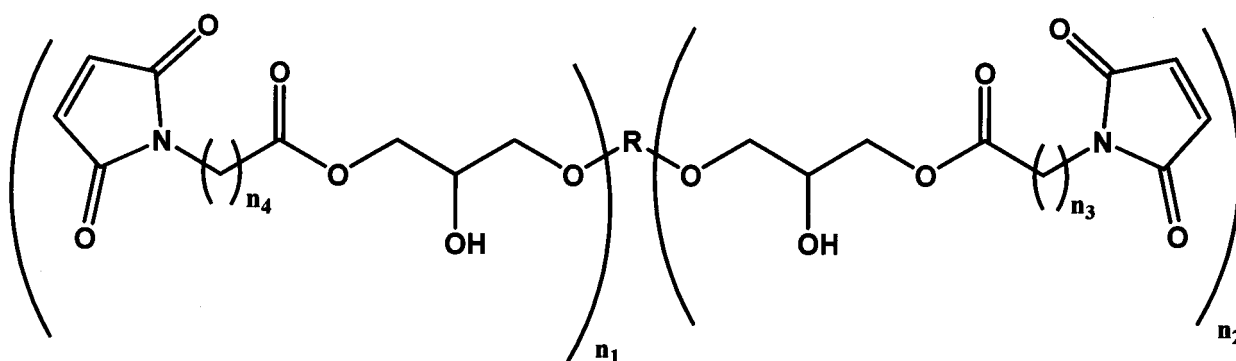
【 0 0 0 7 】

本発明の別の態様では、構造 I I を有する樹脂が含まれる。

40

【 0 0 0 8 】

【化 2】



10

II

式中、

R は、直鎖または分枝アルキル、直鎖または分枝シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、ビスシクロアルキレン、トリシクロアルキレン、直鎖または分枝アルキレン、直鎖または分枝シクロアルキレン、直鎖または分枝アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンまたはヘテロシクロアリーレンから選択される多価ヒドロカルビル連結基であり、アルキル、シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンおよびヘテロシクロアリーレンは、任意にOまたはSまたはヒドロキシル基を含むことができ、

n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 は、それぞれ独立して 1 ~ 10 である。

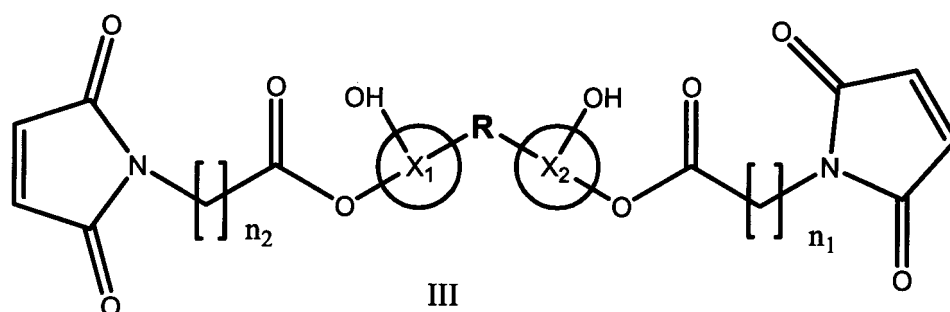
【0009】

30

本発明の別の態様では、構造 III を有する樹脂が含まれる。

【0010】

【化 3】



III

40

式中、

X_1 および X_2 は、独立して、任意に 1 個以上のヘテロ原子を有する官能化または非官能化脂環式基から選択される 3 ~ 10 員環であり、

n_1 および n_2 は、それぞれ独立して 1 ~ 10 であり、

R は、直鎖または分枝アルキル、直鎖または分枝シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、ビスシクロアルキレン、トリシクロアルキレン、直鎖または分枝アルキレン、直鎖または分枝シクロアルキレン、直鎖または分枝アルケニレン、アリーレン、アラルキレ

50

ン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンまたはヘテロシクロアリーレンから選択される多価ヒドロカルビル連結基であり、アルキル、シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンおよびヘテロシクロアリーレンは、任意にOまたはSまたはヒドロキシル基を含むことができ、

Rは、任意の位置で環構造 X_1 および X_2 に連結し、ただし、 X_1 および X_2 環上のヒドロキシル基が、マレイミドアルカノイル基に隣接する。

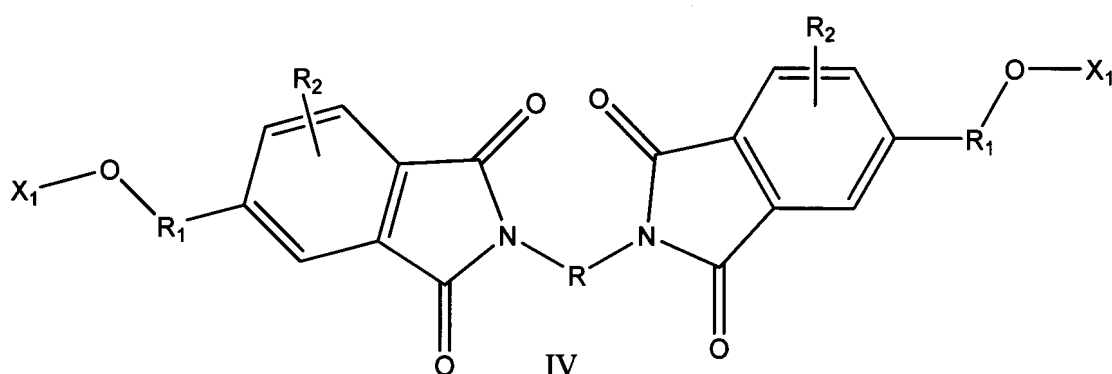
10

【0011】

本発明の別の態様では、構造IVを有する樹脂が含まれる。

【0012】

【化4】



20

式中、

Rは、直鎖または分枝アルキル、直鎖または分枝シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、ビスシクロアルキレン、トリシクロアルキレン、直鎖または分枝アルキレン、直鎖または分枝シクロアルキレン、直鎖または分枝アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンまたはヘテロシクロアリーレンから選択される多価ヒドロカルビル連結基であり、アルキル、シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンおよびヘテロシクロアリーレンは、任意にOまたはSまたはヒドロキシル基を含むことができ、

30

R_1 は、カルボニル基、1種以上のエステル、エーテル、ヒドロキシルまたはチオエーテル基を含んでもよい脂肪族または芳香族であることができる連結基であり、

R_2 は、H、ハロゲン、アルキル、アルキルエーテルまたはチオエーテル基であってもよい芳香環上の置換基であり、

40

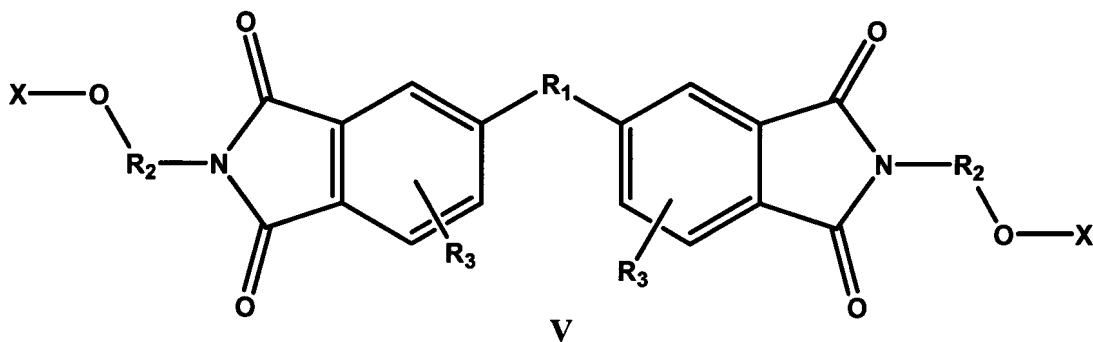
X_1 は、マレイミドアルカノイルまたはマレイミドアロイル基から選択される。

【0013】

本発明の別の態様では、構造Vを有する樹脂が含まれる。

【0014】

【化 5】



10

式中、

R_1 は、単に 2 つの芳香族基を連結する結合であることができ、O、カルボニルまたは直鎖または分枝アルキル、直鎖または分枝シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、ビスシクロアルキレン、トリシクロアルキレン、直鎖または分枝アルキレン、直鎖または分枝シクロアルキレン、直鎖または分枝アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリーールビスシクロアルキレン、アリーールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンまたはヘテロシクロアリーレンから選択される多価ヒドロカルビル連結基であり、アルキル、シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリーールビスシクロアルキレン、アリーールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンおよびヘテロシクロアリーレンは、任意に O または S またはヒドロキシル基を含むことができ、

20

R_2 は、1 種以上のエステル、エーテル、ヒドロキシル、チオエーテル、カルボネート基を含んでもよい脂肪族または芳香族連結基であり、

R_3 は、H、ハロゲン、アルキル、アルキルエーテルまたはチオエーテル基であってもよいアリール基上の置換基であり、

X は、マレイミドアルカノイルおよびマレイミドアロイル基から選択される。

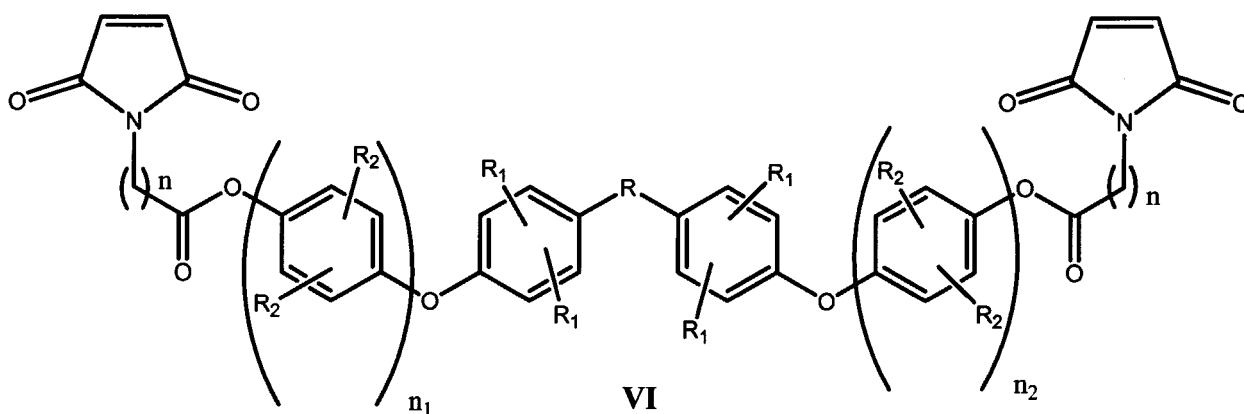
30

【0015】

本発明の別の態様では、構造 VI を有する樹脂が含まれる。

【0016】

【化 6】



40

式中、

50

R は、直鎖または分枝アルキル、直鎖または分枝シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、ビスシクロアルキレン、トリシクロアルキレン、直鎖または分枝アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンまたはヘテロシクロアリーレンから選択される二価のヒドロカルビル連結基であり、アルキル、シクロアルキル、アルキレン、シクロアルキレン、アルケニレン、アリーレン、アラルキレン、アリールビスシクロアルキレン、アリールトリシクロアルキレン、ビスシクロアルキルアリーレン、トリシクロアルキルアリーレン、ビスフェニレン、シクロアルキルアリーレン、ヘテロシクロアルキレンおよびヘテロシクロアリーレンは、任意にOまたはSまたはヒドロキシル基を含むことができ、

R₁ および R₂ は、それぞれ、任意にヘテロ原子を含有する直鎖または分枝脂肪族基であり、

n は、1 ~ 10 であり、および

n₁ および n₂ は、それぞれ 1 ~ 100 である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

< 詳細な説明 >

本発明のポリマーは、シーリング、接着およびコーティングを含む多種多様な用途において有用である。一つの特に望ましい使用は、LCD パネルを組み立てるためのODF シーラントである。

【0018】

本発明は、ODF シーラントに使用することができる硬化性組成物を調製するのに有用な樹脂、オリゴマーおよびポリマーを含む多くの新規な材料を含む。本発明はまた、開示された樹脂から製造される新規な組成物を含む。本発明の目的のために、用語「樹脂」は、前述の新規な材料、すなわち樹脂、オリゴマーおよびポリマーを含む。

【0019】

本発明の一の態様は、ODF シーラントとして使用するための硬化樹脂組成物であって、上記に示す一般構造式で表される樹脂を含む。

【0020】

本明細書に記載の本発明の樹脂の合成に有用なグリシジルエーテル/エステル化合物としては、特に制限はなく、市場で入手可能な化合物としては、例えば、Epikote 828 EL および Epikote 1004 (すべてジャパンエポキシレジン(株)社製)などのビスフェノール A 型エポキシ樹脂; Epikote 806 および Epikote 4004 (すべてジャパンエポキシレジン(株)社製)等のビスフェノール F 型エポキシ樹脂; Epiclone XA 1514 (大日本インキ化学工業(株)社製)および Shin A T & C 社製の SE 650 などのビスフェノール S 型エポキシ樹脂; RE-81 ONM (日本化薬(株)社製)などの 2, 2'-ジアリルビスフェノール A 型エポキシ樹脂; Epiclone XA 7015 (大日本インキ化学工業(株)社製)などの水添ビスフェノール型エポキシ樹脂; EP-4000S (ADEKA 社製)などのプロピレンオキシド付加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂; EX-201 (ナガセケムテックス(株)社製)などのレゾルシノール型エポキシ樹脂; Epikote YX-4000H (ジャパンエポキシレジン(株)社製)などのビフェニル型エポキシ樹脂; YSLV 50TE (東都化成(株)製)などのスルフィド型エポキシ樹脂; YSLV 80DE (東都化成(株)製)などのエーテル型エポキシ樹脂; EP-4088S および EP4088L (ADEKA 社製)などのジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂; Shin A T & C 社製の SE-80、SE-90 などのナフタレン型エポキシ樹脂; Epikote 630 (ジャパンエポキシレジン(株)社製)、Epiclone 430 (大日本インキ化学工業(株)社製)および TETRAD-X (三菱ガス化学(株)社製)などのグリシジルアミン型エポキシ樹脂; ZX-1542 (東都化成(株)社製)、Epiclone 726 (大日本インキ化

10

20

30

40

50

学工業（株）社製）、E p o l i g h t 8 O M F A（共栄社化学（株）社製）およびD e n a c o l E X - 6 1 1（ナガセケムテックス（株）社製）などのアルキルポリオール型エポキシ樹脂；Y R - 4 5 0、Y R - 2 0 7（すべて東都化成（株）製）およびE p o l e a d P B（ダイセル化学工業株式会社製）などのゴム変性型エポキシ樹脂；D e n a c o l E X - 1 4 7（ナガセケムテックス（株）社製）などのグリシジルエステル化合物；E p i k o t e Y L - 7 0 0 0（ジャパンエポキシレジン（株）社製）などのビスフェノールA型エビスルフィド樹脂；Y D C - 1 3 1 2、Y S L V - B O X Y、Y S L V - 9 0 C R（すべて東都化成（株）製）、X A C 4 1 5 1（旭化成株式会社製）、E p i k o t e 1 0 3 1、E p i k o t e 1 0 3 2（すべてジャパンエポキシレジン（株）社製）、E X A - 7 1 2 0（大日本インキ化学工業（株）社製）、T E P I C（日産化学工業（株）社製）などの他のものがある。

10

【0021】

市販のフェノールノボラック型エポキシ化合物の例としては、E p i c l o n N - 7 4 0、N - 7 7 0、N - 7 7 5（すべて大日本インキ化学工業（株）社製）、E p i k o t e 1 5 2、E p i k o t e 1 5 4（全てジャパンエポキシレジン（株）製）などが挙げられる。

【0022】

市販のクレゾールノボラック型エポキシ化合物の例としては、E p i c l o n N - 6 6 0、N - 6 6 5、N - 6 7 0、N - 6 7 3、N - 6 8 0、N - 6 9 5、N - 6 6 5 - E X PおよびN - 6 7 2 - E X P（すべて大日本インキ化学工業（株）社製）が挙げられ、市販のビスフェニルノボラック型エポキシ化合物の例としては、N C - 3 0 0 0 P（日本化薬株式会社製）が挙げられ、市販のトリスフェノールノボラック型エポキシ化合物の例としては、E P 1 0 3 2 S 5 0およびE P 1 0 3 2 H 6 0（全てジャパンエポキシレジン（株）製）が挙げられ、市販のジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ化合物の例としては、X D - 1 0 0 0 - L（日本化薬（株）社製）およびH P - 7 2 0 0（大日本インキ化学工業（株）社製）が挙げられ、市販のビスフェノールA型エポキシ化合物の例としてはE p i k o t e 8 2 8、E p i k o t e 8 3 4、E p i k o t e 1 0 0 1、E p i k o t e 1 0 0 4（すべてジャパンエポキシレジン（株）製）、E p i c l o n 8 5 0、E p i c l o n 8 6 0およびE p i c l o n 4 0 5 5（すべて大日本インキ化学工業（株）社製）が挙げられ、市販のビスフェノールF型エポキシ化合物の例としては、E p i k o t e 8 0 7（ジャパンエポキシレジン（株）社製）およびE p i c l o n 8 3 0（大日本インキ化学工業（株）社製）が挙げられ、市販の2, 2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ化合物の例として、R E - 8 1 O N M（日本化薬（株）社製）が挙げられ、市販の水添ビスフェノール型エポキシ化合物の例は、S T - 5 0 8 0（東都化成（株）社製）が挙げられ、市販のポリオキシプロピレンビスフェノールA型エポキシ化合物の例は、E P - 4 0 0 0およびE P - 4 0 0 5（いずれもA D E K A社製）などが挙げられる。

20

30

【0023】

H P 4 0 3 2及びE p i c l o n E X A - 4 7 0 0（すべて大日本インキ化学工業（株）社製）；E p i c l o n N - 7 7 0（大日本インキ化学工業（株）社製）などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂；E p i c l o n N - 6 7 0 - E X P - S（大日本インキ化学工業（株）社製）などのオルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；E p i c l o n H P 7 2 0 0（大日本インキ化学工業社製）などのジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂；N C - 3 0 0 0 P（日本化薬（株）社製）などのビスフェニルノボラック型エポキシ樹脂；E S N - 1 6 5 S（東都化成（株）社製）などのナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

40

【0024】

本発明の樹脂を合成するのに有用な脂環式エポキシ化合物の例としては、限定されるものではないが、シクロヘキセン環またはシクロペンテン環含有化合物をエポキシ化して得られる少なくとも1つの脂環式環およびシクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテルが挙げられる。具

50

体例としては、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4 - エポキシ - 1 - メチルシクロヘキシル - 3, 4 - エポキシ - 1 - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、6 - メチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 6 - メチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4 - エポキシ - 3 - メチルシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシ - 3 - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4 - エポキシ - 5 - メチルシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシ - 5 - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル - 5, 5 - スピロ - 3, 4 - エポキシ) シクロヘキサン - メタジオキサン、ビス (3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルカルボキシレート、メチレンビス (3, 4 - エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシド、エチレンビス (3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ジオクチルエポキシヘキサヒドロフタレートおよびジ - 2 - エチルヘキシルエポキシヘキサヒドロフタレートなどが挙げられる。

【0025】

上記脂環式エポキシ樹脂のいくつかは、; UVR - 6100、UVR - 6105、UVR - 6110、UVR - 6128 および UVR - 6200 (Dow Corporation の製品); CELLOXIDE 2021、CELLOXIDE 2021P、CELLOXIDE 2081、CELLOXIDE 2083、CELLOXIDE 2085、CELLOXIDE 2000、CELLOXIDE 3000、CYCLMER M A200、CYCLMER M100、CYCLMER M101、CYCLMER M101、EPOLEAD GT - 301、EPOLEAD GT - 302、EPOLEAD 401、EPOLEAD 403、ETHB および EPOLEADHD 300 (ダイセル化学工業 (株) 社製); KRM - 2110 および KRM - 2199 (ADEKA 社の製品) で市販されている。

【0026】

本発明の硬化性ポリマーに加えて、ODF シーラント組成物は、フリーラジカル開始剤 (熱または UV 発生) および硬化剤も含み得る。ODF 組成物の硬化は、熱的または UV 的メカニズムまたはその両方によって行うことができる。エポキシド環が存在する実施形態では、潜在性エポキシ硬化剤を使用することもできる。

【0027】

有用な熱フリーラジカル開始剤としては、例えば、当該分野で公知の有機過酸化物およびアゾ化合物が挙げられる。

例としては、AIBN (アゾジイソブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス (4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、ジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - エチルプロピオネート)、2, 2' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、1, 11 - アゾビス (シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス [N - (2 - プロペニル) - 2 - メチルプロピオンアミドなどのアゾフリーラジカル開始剤; 1, 1 - ジ - (ブチルパーオキシ - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン) などのジアルキルパーオキサイドフリーラジカル開始剤; TBPEH (t - ブチルパー - 2 - エチルヘキサノエート) などのアルキルペルエステルフリーラジカル開始剤; 過酸化ベンゾイルなどのジアシルパーオキサイドフリーラジカル開始剤; エチルヘキシルパーカーボネートなどのパーオキシジカーボネートラジカル開始剤; メチルエチルケトンパーオキサイド、ビス (t - ブチルパーオキサイド) ジイソプロピルベンゼン、t - ブチルペルベンゾエート、t - ブチルパーオキシネオデカノエートなどのケトンパーオキサイド開始剤、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

【0028】

有機過酸化物フリーラジカル開始剤のさらなる例として、ジラウロイルパーオキサイド、2, 2 - ジ (4, 4 - ジ (tert - ブチルパーオキシ) シクロヘキシル) プロパン、ジ (tert - ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、ジ (4 - tert - ブチルシ

10

20

30

40

50

クロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、ジクミルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルモノパーオキシマレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、tert-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-アミルパーオキシピバレート、tert-アミルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘクスぺ-3,ジ(3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ジイソブチルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート(Trigonox 21 S)、1,1-ジ(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、tert-ブチルパーオキシジエチルアセテート、1,1-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル-1,4,7-トリパーオキシソナン、ジ(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシ3,5,5-トリメチルヘキサノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、イソプロピルクミルヒドロパーオキサイド、およびtert-ブチルクミルパーオキサイドが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0029】

通常、より高い分解速度を有する熱フリーラジカル開始剤は、一般的な硬化温度(80~130)でより容易にフリーラジカルを生成することができ、硬化速度が速いため好ましく、液体樹脂と液晶との接触時間を短縮することができ、液晶汚染を低減することができる。一方、開始剤の分解速度が高すぎると、室温での粘度安定性に影響を与え、それによってシーラントの作業寿命が短縮する。

【0030】

特定の温度での開始剤の分解速度を表す簡便な方法は、その半減期、すなわち本来存在する過酸化物の半分を分解するのに要する時間である。異なる開始剤の反応性を比較するために、各開始剤が10時間の半減期($T_{1/2}$)を有する温度が使用される。最も反応性の(最も速い)開始剤は、最低10時間の $T_{1/2}$ 温度を有する開始剤であろう。

【0031】

本発明においては、30~80の10時間 $T_{1/2}$ 温度を有する熱フリーラジカル開始剤が好ましく、40~70の10時間 $T_{1/2}$ 温度を有する熱フリーラジカル開始剤がより好ましい。

【0032】

組成物の反応性と粘度安定性とのバランスをとるために、樹脂組成物中に使用される熱フリーラジカル開始剤は、通常、本発明の硬化性組成物中の本発明の樹脂100重量部に基つき、0.01~3重量部、好ましくは0.5~2重量部である。

【0033】

有用なUVフリーラジカル開始剤には、CIBAおよびBASFから市販されているNorrish I型開裂性光開始剤が含まれる。これらの光開始剤は、処方物中に約0.1~5重量%、より好ましくは約0.2~3重量%の量で使用される。

【0034】

有用なエポキシ硬化剤の例には、味の素ファインテクノ(株)から入手可能なAjic

ureシリーズの硬化剤；Air製品から入手可能なAmicureシリーズの硬化剤および三菱化学から入手可能なJERCURE（登録商標）製品が挙げられる。これらの硬化剤は、全組成物の約1～約50重量%、より好ましくは全組成物の約5～約20重量%の量で使用される。

【0035】

硬化性組成物は、任意に、ビニルエーテル化合物などの光重合反応が可能なさらなる成分を所望により含有してもよい。また、硬化性組成物は、流動性、ディスペンシング、印刷性、保存性、硬化性、硬化後の物性等の改良や改質のための添加剤、樹脂成分等をさらに含んでもよい。

【0036】

たとえば、有機または無機充填剤、チキソトロピー剤、シランカップリング剤、希釈剤、改質剤、顔料および染料などの着色剤、界面活性剤、防腐剤、安定剤、可塑剤、潤滑剤、消泡剤、レベリング剤等の種々の添加剤を組成物中に含有してもよいが、これらに限定されるものではない。特に、組成物は、好ましくは、有機または無機充填剤、チキソトロピー剤、およびシランカップリング剤からなる群から選択される添加剤を含む。これらの添加剤は、全組成物の約0.1～約50重量%、より好ましくは約2～約10重量%の量で存在することができる。

【0037】

充填剤は、これらに限定されないが、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化スズ、酸化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、石膏、ケイ酸カルシウム、タルク、ガラスビーズ、セリサイト活性化白土、ベントナイト、窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの無機充填剤；一方、ポリ（メチル）メタクリレート、ポリ（エチル）メタクリレート、ポリ（プロピル）メタクリレート、ポリ（ブチル）メタクリレート、ブチルアクリレート-メタクリル酸-（メチル）メタクリレート共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリペンタジエン、ポリイソブレン、ポリイソプロピレンなどの有機充填剤が挙げられる。これらは、単独または組み合わせて使用することができる。これらの充填剤は、全組成物の約1～約80重量%、より好ましくは約5%～約30重量%の量で存在してもよい。

【0038】

チキソトロピー剤としては、タルク、ヒュームドシリカ、表面処理された超微粒炭酸カルシウム、微粒子アルミナ、板状アルミナ、モンモリロナイト等の層状化合物、ホウ酸アルミニウムウィスカー等の針状化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。なかでもタルク、ヒュームドシリカ、微粒アルミナが特に好ましい。これらの薬剤は、全組成物の約1～約50重量%、より好ましくは約1～約30重量%の量で存在することができる。

【0039】

シランカップリング剤としては、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられるがこれらに限定されない。

【0040】

本発明の硬化性組成物は、上記各成分を、例えば、攪拌羽根および3本ロールミル等を有するミキサーにより混合することにより得ることができる。この組成物は、 1.5 s^{-1} 剪断速度で $200\sim400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ （25）の粘度を有する周囲環境下では液体であり、これにより容易に分配することができる。

【0041】

液晶ワンドロップフィルプロセスにより、第1の基板と第2の基板間に液晶層を有する液晶ディスプレイを製造する方法もまた提供する。方法は、以下の工程、

（a）第1の基板表面の周囲のシール領域に、本発明に記載の硬化性組成物を適用する工

10

20

30

40

50

程；

- (b) 第1の基板表面のシール領域によって囲まれた中央領域に液晶を滴下する工程；
- (c) 第1の基板に第2の基板を重ねる工程；
- (d) 任意にUV照射により硬化性組成物を部分的に硬化する工程；
- (e) 硬化性組成物を加熱することにより最終硬化を行う工程を含む。

【0042】

本発明に用いられる第1の基板及び第2の基板は、通常、透明なガラス基板である。一般的に、両基板の少なくとも一方の対向面には、透明電極、アクティブマトリクス素子（TFTなど）、配向膜、カラーフィルタなどが形成されている。これらの構成は、LCDのタイプに応じて変更することができる。本発明の製造方法は、どのようなタイプのLCDにも適用できると考えられる。

10

【0043】

工程(a)において、硬化性組成物は、第1の基板表面の周縁部に、基板の周囲を囲むように棒状に塗布される。硬化性組成物が棒状に塗布された部分をシール領域と称する。

硬化性組成物は、スクリーン印刷やディスペンスなどの公知の方法により塗布することができる。

【0044】

次に、(b)工程において、第1基板の表面の棒状のシール領域で囲まれた中央領域に液晶を滴下する。この工程は、減圧下で行うことが好ましい。

【0045】

20

次に工程(c)において、第2の基板を第1の基板上に置き、工程(d)においてUV照射する。UV照射により、硬化性組成物は部分的に硬化し、取扱いによりずれが生じない程度の強度を示し、両基板が一時的に固定される。一般に、照射時間は好ましくは短く、例えば5分以下、好ましくは3分以下、より好ましくは1分以下である。

【0046】

工程(e)において、硬化性組成物を加熱することにより最終硬化強度が得られ、最終的に2つの基板が結合される。工程(e)における熱硬化は、一般に、30分～3時間、典型的には1時間の加熱時間で、80～130℃、好ましくは100～120℃の温度で加熱される。

【0047】

30

このプロセスにより、LCDパネルの大部分が完成する。

【実施例】

【0048】

<合成>

<6-マレイミドカプロン酸を用いたグリシジルエーテル開環のための一般的手順>

メカニカルスターラーおよび窒素注入口を備えた丸底フラスコのトルエン中にエポキシ樹脂および適切な化学量論の6-マレイミドカプロン酸を入れた。メチルヒドロキノン（1000～3000ppm）およびHy-cat 2000Sエポキシ開環触媒（1重量%）を加え、混合物を60℃で約24時間攪拌した。室温（室温）に冷却した後、適切な量の酢酸エチルを加え、混合物をNaHCO₃水溶液で2回、脱イオン水で数回洗浄した。無水Na₂SO₄で乾燥した後、溶媒をシリカカラムに通した。別の500ppmのメチルヒドロキノンを加え、溶媒を蒸発させて、本発明のビスマレイミド樹脂を得た。

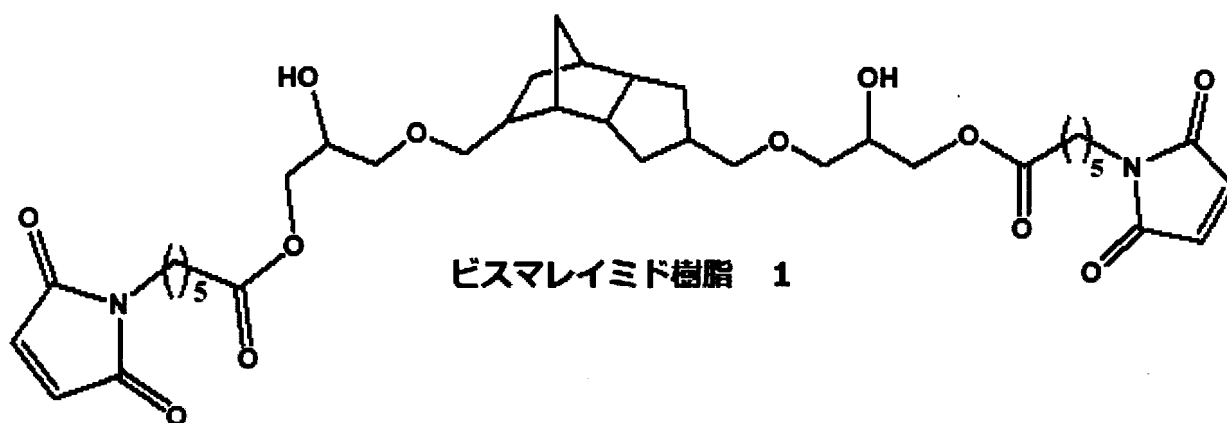
40

【0049】

<本発明の樹脂の合成>

【0050】

【化 7】



10

【0051】

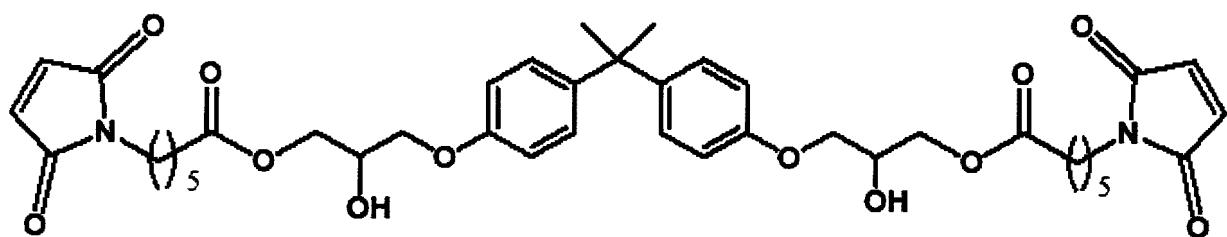
< 本発明のビスマレイミド樹脂 1 の調製 >

メカニカルスターラーを備えた 500 mL の四つ口フラスコのトルエン (200 mL) に、EP4088 S (52.7 g、171 mmol)、6-マレイミドカプロン酸 (75.8 g、359 mmol)、メチルヒドロキノン (60 mg、500 ppm) を加えた。混合物が均質になるまで 60 で攪拌した。Hycat 2000 S (1.28 g、1 重量%) を加え、混合物を同温度で一晩 (約 14 時間) 攪拌した。室温に冷却した後、300 mL の酢酸エチルを加え、有機層を NaHCO₃ 水溶液で 2 回および脱イオン水で数回洗浄した。無水 Na₂SO₄ で乾燥した後、有機層をシリカゲルのカラムに通し、溶媒を蒸発させてビスマレイミド樹脂 1 (104 g、81%) を得た。

20

【0052】

【化 8】



30

【0053】

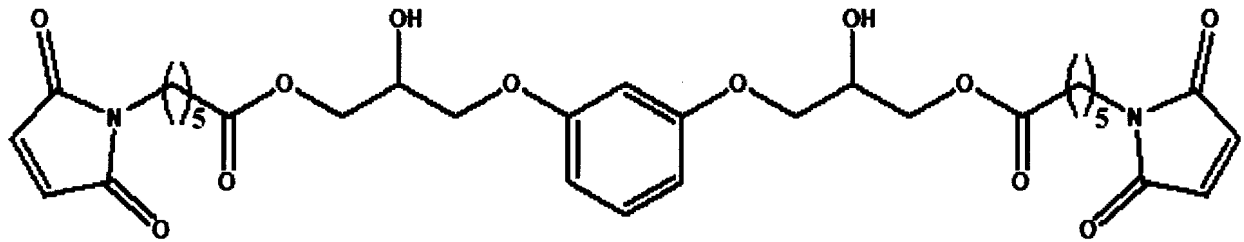
< 本発明のビスマレイミド樹脂 2 の調製 >

メカニカルスターラーを備えた 1 L の四つ口フラスコのトルエン (200 mL) 中にビスフェノール A ジグリシジルエーテル (122 g、358 mmol)、6-マレイミドカプロン酸 (159 g、752 mmol) を入れた。混合物を均質になるまで 60 で攪拌した。Hycat 2000 S (2.81 g、1 重量%) を加え、混合物を同温度で一晩攪拌した。500 mL の酢酸エチルを加え、混合物を分液漏斗にデカントし、飽和 NaHCO₃ 水溶液で 2 回洗浄し (200 mL x 2)、脱イオン水で数回洗浄した。有機層を無水 Na₂SO₄ で乾燥した後、有機層をシリカゲルに通し、溶媒を蒸発させて、ビスフェノール A ベースのビスマレイミド樹脂 2 (220 g、79%) を得た。

40

【0054】

【化 9】



10

ビスマレイミド樹脂 3

【0055】

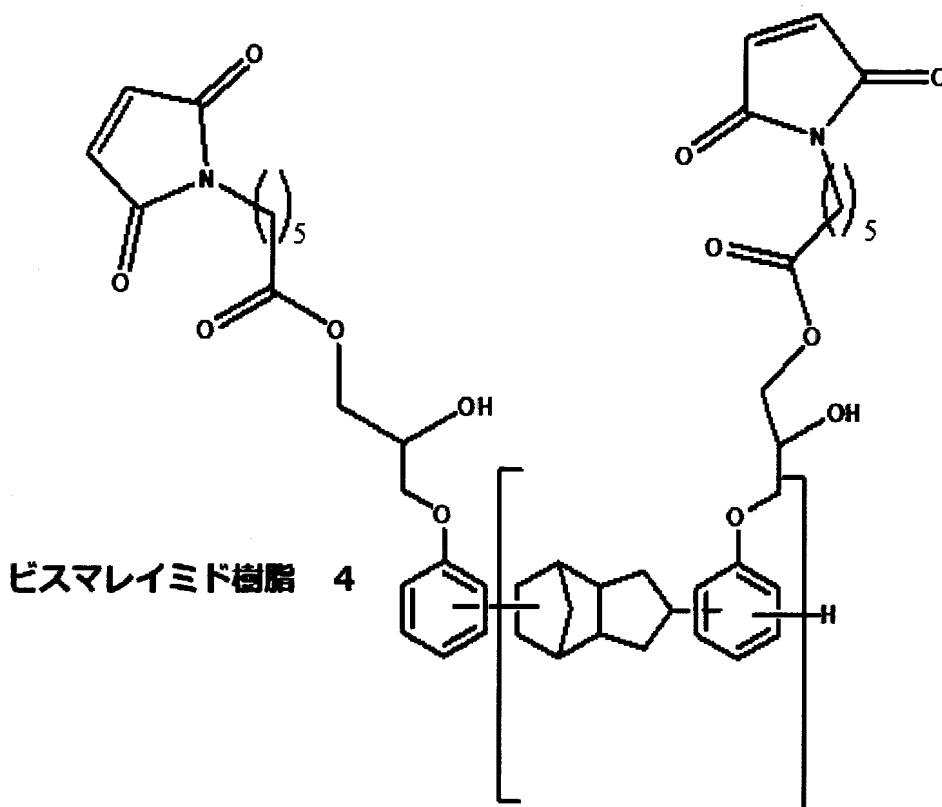
< 本発明のビスマレイミド樹脂 3 の調製 >

メカニカルスターラーを備えた 500 mL の四つ口フラスコのトルエン (200 mL) 中にレゾルシノールジグリシジルエーテル (RDGE) (66.5 g、300 mmol)、6-マレイミドカプロン酸 (139 g、658 mmol)、メチルヒドロキノン (100 mg、500 ppm) を加え、混合物を均質になるまで 60 で加熱した。Hy cat 2000S (2.05 g、1 重量%) を加え、混合物を 60 で一晩撹拌した。室温に冷却した後、500 mL の酢酸エチルを加え、有機層を飽和 NaHCO₃ 水溶液で 2 回洗浄し (2 × 200 mL)、脱イオン水で数回洗浄した。無水 Na₂SO₄ で乾燥した後、有機層をシリカカラムに通して、ビスマレイミド樹脂 3 (175 g、85%) を得た。

20

【0056】

【化 10】



30

40

【0057】

< 本発明のビスマレイミド樹脂 4 の調製 >

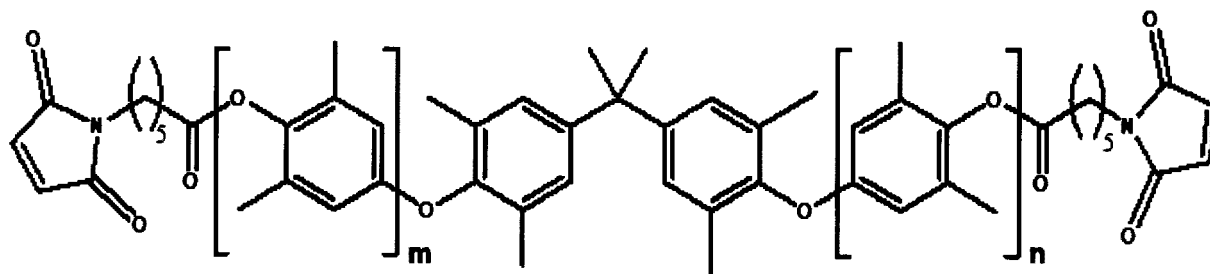
50

メカニカルスターラーを備えた500mLの四つ口フラスコにTactix 756 (92.5g、366mmol、エポキシ官能性)、6-マレイミドカブロン酸(80g、378mmol)、メチルヒドロキノン(87mg、500ppm)を入れた。トルエン(200mL)を添加し、均質になるまで混合物を60で撹拌した。Hycat 2000S(1.7g、1重量%)を加え、混合物を同温度で約16時間撹拌した。室温に冷却した後、400mLの酢酸エチルを加え、有機層をNaHCO₃水溶液で2回および脱イオン水で数回洗浄した。無水Na₂SO₄で乾燥した後、有機層をシリカカラムに通し、溶媒を蒸発させてビスマレイミド樹脂4(142g、82%)を得た。

【0058】

【化11】

10



ビスマレイミド樹脂 5

20

【0059】

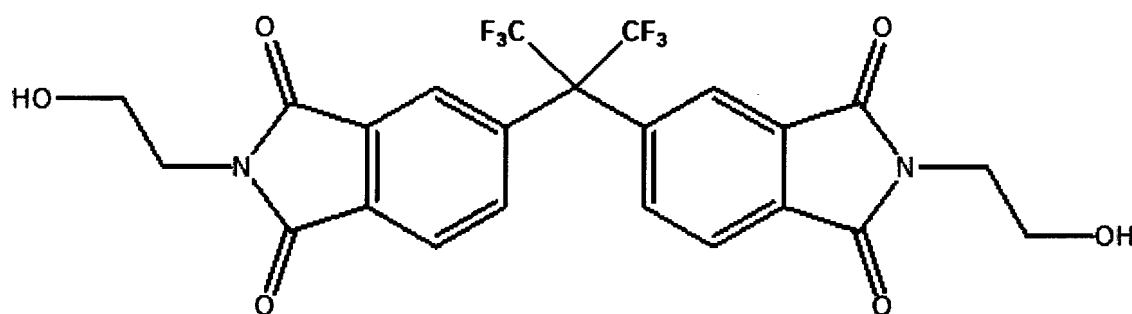
< 本発明のビスマレイミド樹脂5の調製 >

窒素注入口およびメカニカルスターラーを備えた500mLの四つ口フラスコに、粉末の6-マレイミドカブロン酸(26.2g、124.1mmol)を入れた。トリフルオロ酢酸無水物(26g、124mmol)を加え、混合物を約7時間、室温で撹拌した。この時点で混合物は均質になった。ポリフェニレンオキシドPPO SA90(79.5g、49mmol)を添加し、続いて60mLのジクロロメタンを添加した。得られた混合物を一晩、室温で撹拌した。飽和NaHCO₃水溶液を加え、混合物を30分間撹拌した。300mLの酢酸エチルを加え、有機層を脱イオン水で数回洗浄し、無水Na₂SO₄で乾燥した。有機層をシリカゲルのカラムに通して、ビスマレイミド樹脂5を褐色固体として得た(64g、61%)。

30

【0060】

【化12】



樹脂 6

40

【0061】

< 本発明の樹脂6の調製 >

メカニカルスターラーおよび加熱マントルを備えた1L、3首フラスコのDMF(40

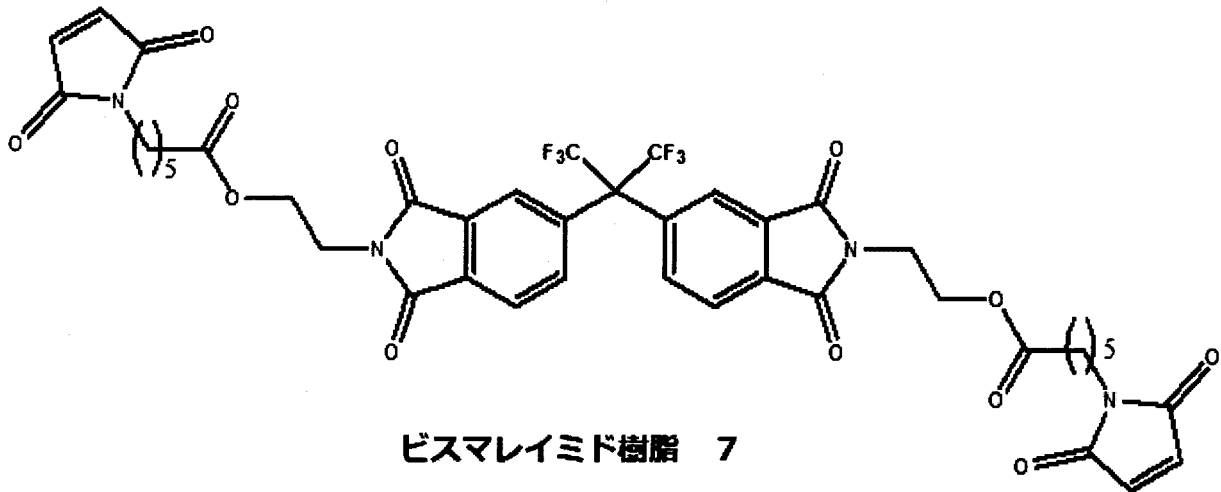
50

0 mL) とキシレン (80 mL) の混合物中に 4, 4' - ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物 (100 g、225 mmol) を入れた。エタノールアミン (31 g、506 mmol) を一度に添加した (温度が約 45 に上昇するにつれてわずかな発熱)。共沸蒸留を開始した時点で、反応温度が徐々に上昇して約 139 になり、混合物を 170 に加熱した。最終的に温度は約 30 分で約 160 に上昇した。この時点で反応を停止し、IR はイミド化が完了したことを示した。冷却後、500 mL の水を添加し、30 分間攪拌した。沈殿した固体を濾別し、水で数回洗浄し、乾燥して、ライトオレンジ色の固体のイミドジオール 6 (101 g、85%) を得た。

【0062】

【化13】

10



20

【0063】

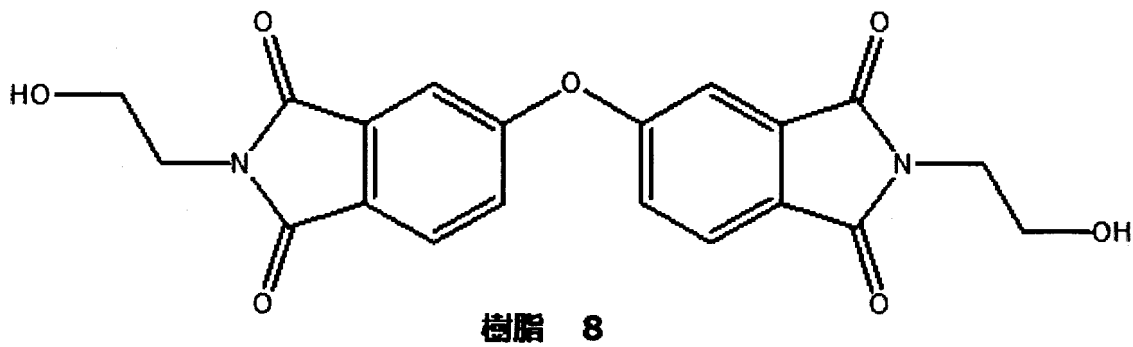
< 本発明のビスマレイミド樹脂 7 の調製 >

メカニカルスターラーおよび水凝縮器を備えた 1 L、3 首フラスコのトルエン (400 mL) 中に、イミドジオール 6 (47.7 g、89 mmol)、6 - マレイミドカプロン酸 (45.6 g、215 mmol)、PTSA-水和物 (1.71 g、8.9 mmol)、の 4 - メトキシフェノール (100 mg、1000 ppm) を添加した。混合物を水の共沸蒸留で約 7 時間還流した。室温に冷却した後、混合物を酢酸エチルで希釈し、NaHCO₃ 水溶液で 2 回、イオン伝導度が約 2 μS になるまで脱イオン水で洗浄した。有機層をシリカ層の間にシリチンの短いプラグを含むシリカカラムに通した。別の 500 ppm の 4 - メトキシフェノールを加え、溶媒をロータリーエバポレーターで蒸発させて褐色の粘性液体のビスマレイミド樹脂 7 (72 g、87%) を得た。

30

【0064】

【化 1 4】



10

【0065】

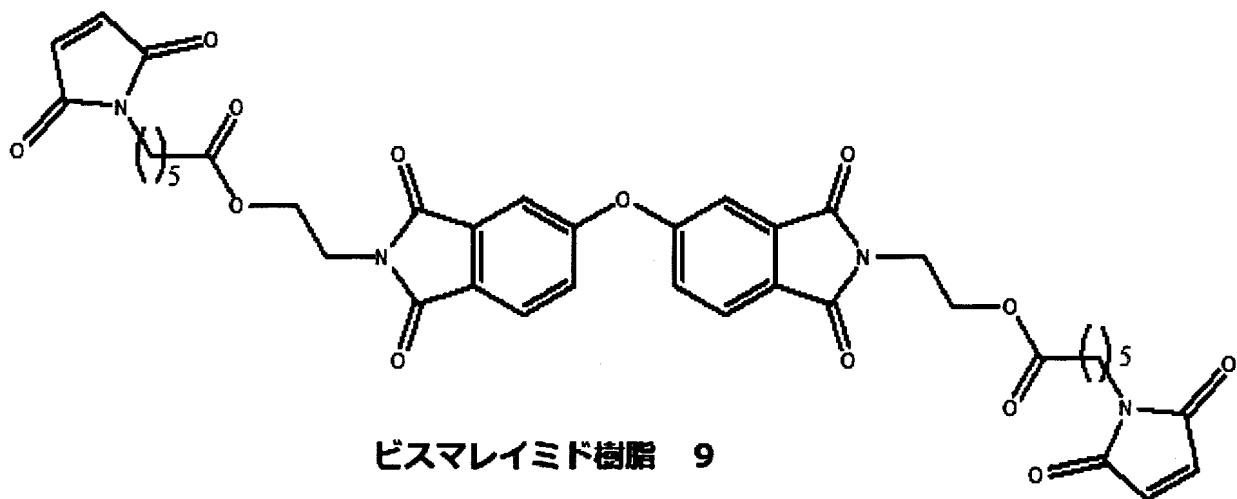
< 本発明のビスマレイミド樹脂 8 の調製 >

4, 4' - オキシジフタル酸無水物 (104 g、335 mmol) を、メカニカルスターラーおよび加熱マントルを備えた 1 L の 3 首フラスコの DMF (400 mL) およびキシレン (100 mL) 中に入れた。エタノールアミン (47 g、769 mmol) を一度に添加した (温度が約 48 に上昇するにつれてわずかな発熱)。共沸蒸留を開始した時点で、反応温度が徐々に上昇して約 139 になり、混合物を 170 に加熱した。最終的に温度は約 30 分で約 170 に上昇した。大部分の溶媒を留去した後、混合物を室温に冷却した。500 mL の水を加え、30 分間よく攪拌した。沈殿した白色固体を濾別し、水で数回洗浄し、乾燥させて、オフホワイトの固体 (108 g、81%) のイミドジオール 8 を得た。

20

【0066】

【化 1 5】



30

40

【0067】

< 本発明のビスマレイミド樹脂 9 の調製 >

メカニカルスターラーおよび水凝縮器を備えた 1 L、3 首フラスコのトルエン (400 mL) 中に、イミドジオール 8 (56.71 g、143 mmol)、6 - マレイミドカプロン酸 (72.6 g、343 mmol)、PTSA-水和物 (2.71 g、14.3 mmol)、4 - メトキシフェノール (120 mg、1000 ppm) を添加した。混合物を約 8 時間水の共沸蒸留で還流した。室温に冷却後、混合物を酢酸エチルで希釈し、NaHCO₃ 水溶液で 2 回、イオン伝導度が約 2 μS になるまで脱イオン水で洗浄した。有機層をシリカ層の間にシリチンの短いプラグを含むシリカカラムに通した。別の 500 ppm

50

の 4 - メトキシフェノールを加え、溶媒をロータリーエバポレーターで蒸発させてビスマレイミド樹脂 9 を褐色の粘性液体 (8 9 g 、 7 9 %) として得た。これは室温で静置すると固化した。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 2016/040611
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07D 403/12 (2006.01)</i> <i>C07D 403/14 (2006.01)</i> <i>C09J 179/04 (2006.01)</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C07D 403/12, 403/14, C08G 69/08, 73/06, 63/685, C09D 7/00, C09J 167/00, 177/12, 179/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, Esp@cenet, DWPI, EAPATIS, PATENTSCOPE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011/0130485 A1 (DESIGNER MOLECULES, INC.) 02.06.2011	1-6
A	WO 2005/077923 A1 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 25.08.2005	1-6
A	US 2014/0072813 A1 (MARI FUJII et al.) 13.03.2014	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 September 2016 (30.09.2016)		Date of mailing of the international search report 20 October 2016 (20.10.2016)
Name and mailing address of the ISA/RU: Federal Institute of Industrial Property, Berezhkovskaya nab., 30-1, Moscow, G-59, GSP-3, Russia, 125993 Facsimile No: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37		Authorized officer E. Guseva Telephone No. 84992402591

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ウッズ、 ジョン ジー .

アメリカ合衆国 06032 コネチカット州 ファーミントン ビーチウッド ロード 5

Fターム(参考) 4J005 AA24 BD05

4J036 AB01 AB07 AC01 AC05 AD01 AD08 AD11 AF01 AJ08 CB22

JA06

4J100 AM55P BA02P BA03P BA15P BB17P BC28P BC43P BC45P BC66P JA03

JA32